

540837

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/062002 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 2/16, 10/40 京都 小平市 小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016360
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003) (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2002-380683 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 菅野 裕士 (KANNO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 大月 正珠 (OTSUKI, Masashi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 江口 真一 (EGUCHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒187-8531 東
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL

(54) 発明の名称: 非水電解液電池用セパレータ

(57) Abstract: A separator for a nonaqueous electrolyte cell, which is incombustible even when the inside of the cell has a high temperature, in particular, which comprises a micro-porous film being formed through adding a phosphazene derivative and/or an isomer of a phosphazene derivative to a polymer.

(57) 要約: 本発明は、電池内の温度が高温になった際にも、セパレータ自身が燃焼することのない不燃性の非水電解液電池用セパレータに関し、特に、ポリマーにホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加して形成した微多孔膜よりなる非水電解液電池用セパレータに関する。

WO 2004/062002 A1

## 明 細 書

## 非水電解液電池用セパレータ

技術分野

本発明は、非水電解液電池用セパレータ、特に不燃性の非水電解液電池用セパレータに関するものである。

背景技術

近年、エレクトロニクスの急速な進歩に伴い、特に小型電子機器の電源として、小型、軽量で、かつ長寿命、高エネルギー密度の電池が求められている。リチウムを負極活物質とする非水電解液電池は、リチウムの電極電位が金属中で最も低く、単位体積当りの電気容量が大きいために、高エネルギー密度を有する電池の一つとして知られており、1次電池・2次電池を問わず多くの種類のものが活発に研究され、一部が実用化し市場に供給され、例えば、非水電解液1次電池はカメラ、電子ウォッチや各種メモリーバックアップ用電源として用いられており、非水電解液2次電池はノート型パソコンや携帯電話等の駆動電源として用いられている。

現在、これら非水電解液電池の正極と負極との間に正負極間の短絡を防止するために設けられるセパレータには、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンを多孔質化したフィルムが用いられている。該セパレータには、電池の充放電中にイオンを通過させるための多数の穴が設けられており、通常の使用環境下ではイオンの通過を阻害することはない。

上記非水電解液電池においては、負極活物質のリチウムが水あるいはアルコールなど活性プロトンを含む化合物と激しく反応するため、該電池の電解液には、可燃性の非プロトン性有機溶媒が用いられているが、該非プロトン性有機溶媒に

は発火・引火の危険性が高いという欠点がある。そのため、非水電解液電池用のセパレータは、万が一短絡等により異常電流が流れる等して、電池内の温度が130～150℃に上昇した際には、セパレータ自身が溶融してセパレータの穴が閉塞することで、正負極間のイオンの透過を阻止、即ち電流を遮断して、温度上昇をストップする機能（シャットダウン効果）を備え、電解液中の非プロトン性有機溶媒が発火・引火する危険性を低減している（特開平8-138644号公報参照）。

#### 発明の開示

しかしながら、電池内の温度が150℃を超えて更に高温になった場合は、セパレータ自体が燃焼する可能性があり、この場合、非水電解液電池の温度上昇が促進され、非水電解液電池が熱暴走する危険性がある。

そこで、本発明の目的は、電池内の温度が高温になった際にも、セパレータ自身が燃焼することのない不燃性の非水電解液電池用セパレータを提供することにある。

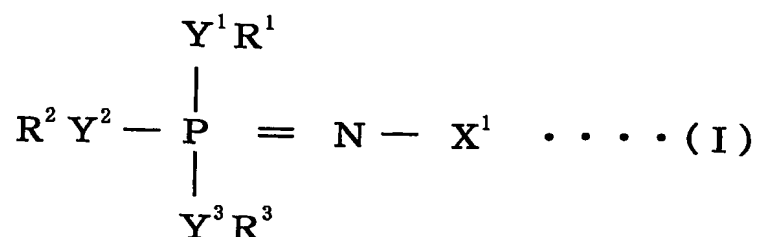
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加したポリマーから形成したセパレータが、高温でも燃焼しないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の非水電解液電池用セパレータは、ポリマーにホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加して形成した微多孔膜よりなることを特徴とする。

本発明の非水電解液電池用セパレータの好適例においては、前記ポリマー100質量部に対する前記ホスファゼン誘導体及び前記ホスファゼン誘導体の異性体の総添加量が0.5～10質量部である。

前記ホスファゼン誘導体としては、25℃において300mPa・s（300cP）以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされるホスファゼン誘導

体が好ましい。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $\text{X}^1$ は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 及び $\text{Y}^3$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $n$ は3～15を表す。)

また、上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体の中でも、下記式(III)又は式(IV)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、 $n$ は3～13を表す。)



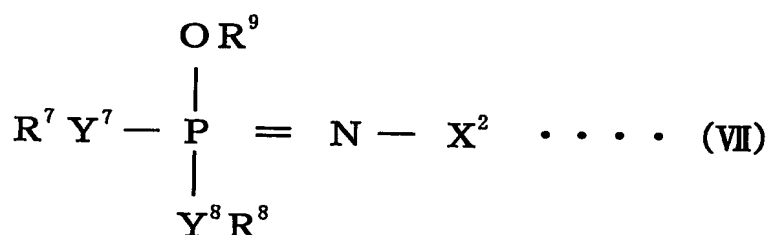
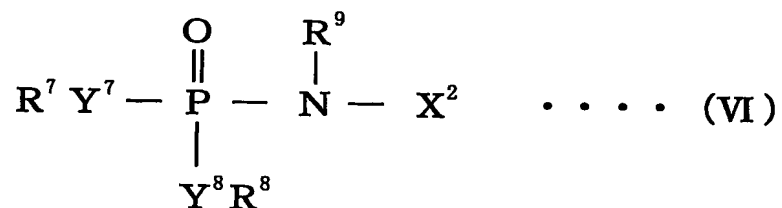
(式中、 $\text{R}^5$ はそれぞれ独立に一価の置換基又はフッ素を表し、全 $\text{R}^5$ のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 $n$ は3～8を表す。但し、総ての $\text{R}^5$ がフッ素であることはない。)

また、前記ホスファゼン誘導体としては、25℃において固体であって、下記式(V)で表されるホスファゼン誘導体も好ましい。



(式中、 $R^6$ はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $n$ は3～6を表す。)

前記ホスファゼン誘導体の異性体としては、下記式(VI)で表され、且つ下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体が好ましい。



[式(VI)及び(VII)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $X^2$ は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； $Y^7$ 及び $Y^8$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。]

また、本発明の非水電解液電池用セパレータの他の好適例においては、前記ポリマーはポリオレフィンである。ここで、該ポリオレフィンは、ポリエチレン又

はポリプロピレンであるのが特に好ましい。

#### 発明を実施するための最良の態様

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液電池用セパレータは、ポリマーにホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加して形成した微多孔膜よりなる。本発明の非水電解液電池用セパレータが、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体が添加されたポリマーから形成される理由としては、以下の通りである。即ち、セパレータ中にホスファゼン誘導体又はホスファゼン誘導体の異性体が存在する場合、該ホスファゼン誘導体及びその異性体から誘導される窒素ガス及びリン酸エステル等の作用によってセパレータが不燃性になり、セパレータ自体が燃焼する危険性が低減される。また、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼン誘導体及びその異性体は、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤としても機能するし、有機置換基を有するホスファゼン誘導体及びその異性体は、万が一の燃焼時には極材及びセパレータ上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。更に、リンには、セパレータの原料であるポリマーの連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的にセパレータの燃焼の危険性を低減することができる。

上記ホスファゼン誘導体及びその異性体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましい。ここで、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、フッ素が特に好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すると、誘導されるハロゲンガスによって、ホスファゼン誘導体及びその異性体の総添加量が少なくても、より効果的に不燃性をセパレータに発現させることが可能となる。なお、ハロゲン元素を含む置換基を有する化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、前記ホスファゼン誘導体及びその異性体においては、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しな

い。

上記ホスファゼン誘導体及びその異性体におけるハロゲン元素の含有量としては、2質量%以上が好ましく、2～80質量%がより好ましく、2～60質量%が更に好ましく、2～50質量%が特に好ましい。含有量が2質量%未満では、ハロゲン元素を含ませる効果が十分に現れないことがある。該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、フッ素が特に好ましい。

上記ホスファゼン誘導体としては、25℃において300mPa・s(300cP)以下、好ましくは5mPa・s(5cP)以下の粘度を有し、前記式(I)又は式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が好ましい。

上記式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基、アルキルチオ基等が挙げられる。これらの中でも、特に低粘度である点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらの内のいくつか異なる種類の置換基でもよい。

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基が好適であり、特に低粘度である点、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記ア

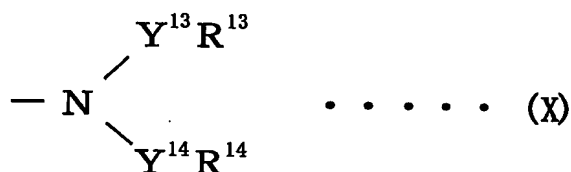
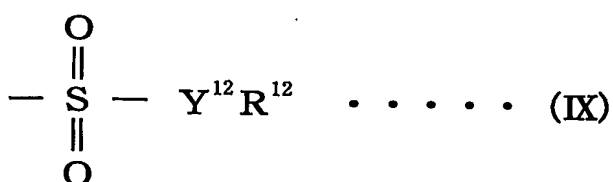
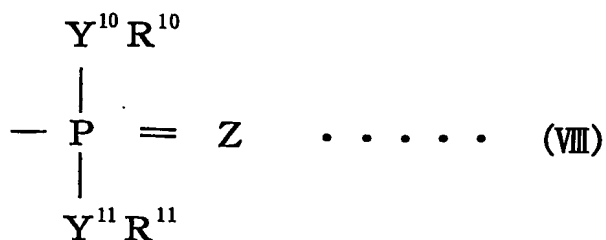
ルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基等が挙げられる。

これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

式(I)において、 $Y^1$ 、 $Y^2$  及び  $Y^3$  で表される 2 価の連結基としては、例えば、 $CH_2$  基の他、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む 2 価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 $CH_2$  基及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む 2 価の連結基が好ましい。また、 $Y^1$ 、 $Y^2$  及び  $Y^3$  は、酸素、硫黄、セレン等の 2 価の元素、又は単結合であってもよい。セパレータの安全性が格段に向上する点では、硫黄及び／又はセレンの元素を含む 2 価の連結基、硫黄元素、並びにセレン元素が特に好ましい。 $Y^1 \sim Y^3$  は、総て同一種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

式(I)において、 $X^1$  としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む有機基が好ましい。これらの有機基の内、次式(VIII)、(IX)又は(X)で表される構造を有する有機基がより好ましい。





但し、式(VIII)、(IX)、(X)において、 $R^{10} \sim R^{14}$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $Y^{10} \sim Y^{14}$ は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 $Z$ は2価の基又は2価の元素を表す。

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $R^{10} \sim R^{14}$ としては、式(I)における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。また、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。式(VIII)の $R^{10}$ と $R^{11}$ とは、及び式(X)の $R^{13}$ と $R^{14}$ とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $Y^{10} \sim Y^{14}$ で表される基としては、式(I)における $Y^1 \sim Y^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様

に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む基である場合には、セパレータの燃焼の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、幾つかが互いに異なる種類でもよい。

式(VIII)において、Zとしては、例えば、 $\text{CH}_2$ 基、CHR (Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 $\text{CH}_2$ 基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。特に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む2価の基の場合には、セパレータの燃焼の危険性が低減するため好ましい。また、Zは、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。

これら有機基としては、特に効果的にセパレータの燃焼の危険性を低減し得る点で、式(VIII)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。

上記式(II)において、 $\text{R}^4$ としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基、アルキルチオ基等が挙げられ、これらの中でも、特にアルコキシ基、フェノキシ基等が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

式(I)、(II)、(VIII)～(X)における $R^1 \sim R^4$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^{10} \sim Y^{14}$ 、Zを適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有するホスファゼン誘導体の合成が可能となる。上記ホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、前記式(III)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。式(III)において、nとしては、3～4が好ましく、3がより好ましい。nの値が小さい場合には沸点が低く、接炎時の着火防止特性を向上させることができる。一方、nの値が大きくなるにつれて、沸点が高くなるため、高温でも安定に使用することができる。上記性質を利用して目的とする性能を得るために、複数のホスファゼン誘導体を適時選択し、使用することも可能である。

また、前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、前記式(IV)で表されるホスファゼン誘導体も特に好ましい。式(IV)における一価の置換基としては、アルコキシ基のほか、アルキル基、アシル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルチオ基等が挙げられ、セパレータが燃焼する危険性を効果的に低減できる点で、アルコキシ基が好適である。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基等のほか、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、セパレータが燃焼する危険性を確実に低減できる点で、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基が特に好ましい。式(IV)において、nとしては、セパレータの燃焼の危険性を効果的に低減できる点で、3～4が好ましい。前記一価の置換基は、フッ素で置換されているのが好ましく、式(IV)の $R^5$ が一つもフッ素でない場合は、少なくとも一つの一価の置換基はフッ素含む。フッ素の式(IV)で表されるホスファゼン誘導体における含有量としては、3～70質量%が好ましく、7～45質量%がより好ましい。

上記ホスファゼン誘導体としては、25℃（常温）において固体であって、上記式(V)で表されるホスファゼン誘導体も好ましい。式(V)において、 $R^6$ としては、

一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリアル基等が挙げられ、これらの中でもアルコキシ基が好ましい。また、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基（イソプロポキシ基、*n*-プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（イソプロポキシ基、*n*-プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等がより好ましい。前記一価の置換基は、前述のハロゲン元素を含むのが好ましい。式(V)において、*n*としては、3又は4が特に好ましい。

式(V)で表されるホスファゼン誘導体としては、例えば、前記式(V)において $R^6$ がメトキシ基であって*n*が3である構造、式(V)において $R^6$ がメトキシ基及びフェノキシ基の少なくとも何れかであって*n*が4である構造、式(V)において $R^6$ がエトキシ基であって*n*が4である構造、式(V)において $R^6$ がイソプロポキシ基であって*n*が3又は4である構造、式(V)において $R^6$ が*n*-プロポキシ基であって*n*が4である構造、式(V)において $R^6$ がトリフルオロエトキシ基であって*n*が3又は4である構造、式(V)において $R^6$ がフェノキシ基であって*n*が3又は4である構造が、特に好ましい。

上記ホスファゼン誘導体の異性体としては、上記式(VI)で表され、且つ上記式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体が好ましい。式(VI)における $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、上述した式(I)における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。また、式(VI)において、 $Y^7$ 及び $Y^8$ で表される2価の連結基又は2価の元素としては、式(I)における $Y^1 \sim Y^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等がいずれも好適に挙げられる。更に、式(VI)において、 $X^2$ で表される置換基としては、式(I)における $X^1$ で述べたのと同様の

置換基がいずれも好適に挙げられる。

式(VI)で表される異性体は、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体であり、例えば、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を生成する際の真空度及び／又は温度を調節することで製造でき、該異性体の含有量（体積％）は、下記測定方法により測定することができる。

#### <測定方法>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)又は高速液体クロマトグラフィーによって試料のピーク面積を求め、該ピーク面積を、予め求めておいた前記異性体のモルあたりの面積と比較することでモル比を得、更に比重を考慮して体積換算することで測定できる。

式(VII)で表されるホスファゼン誘導体としては、粘度が比較的低いものが好ましい。式(VII)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^9$ 及び $X^2$ としては、式(VI)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^9$ 及び $X^2$ の説明で述べたのと同様のものが総て好適に挙げられる。

上記ホスファゼン誘導体及びその異性体の引火点としては、特に制限はないが、セパレータの燃焼の抑制の点から、 $100^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $150^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく、 $230^\circ\text{C}$ 以上が更に好ましく、引火しないものが最も好ましい。ここで、引火点とは、具体的には、物質表面に炎が燃え広がり、少なくとも該物質表面の75％を覆う温度をいい、該引火点は、空気と燃焼性混合物を形成する傾向を見る尺度となるものである。ホスファゼン誘導体及びその異性体が $100^\circ\text{C}$ 以上に引火点を有していると、セパレータが燃焼する危険性を効果的に低減することが可能となる。

上記ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体が添加されるポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等のポリエステル、ポリスチレン、ABS樹脂等のスチレン系樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル等のポリエーテル；ポリフェニ

レンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等の含硫黄ポリマー；ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリイミド系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン等のケトン系ポリマーの他、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、セルロース系材料等が挙げられる。これらの中でも、耐溶剤性などの化学的安定性及び引っ張り強度や折り曲げ強度等の機械的強度の点で、ポリオレフィンが好ましい。また、セパレータの形状は、シート状、フィルム状の他、不織布状であってもよい。

上記ポリマーに対する前記ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の総添加量は、セパレータの燃焼の危険性を効果的に低減する観点から、ポリマー100質量部に対して0.5～10質量部であり、1～5質量部が好ましい。ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の総添加量が0.5質量部未満では、セパレータの燃焼の危険性を低減する効果が小さく、10質量部を超えると、セパレータを作製した際にセパレータの機械的強度が低下する。

本発明の非水電解液電池用セパレータは微多孔膜であり、従来の非水電解液電池用セパレータと同様に、電池の充放電時にイオンの通過を殆ど阻害しない。ここで、本発明の非水電解液電池用セパレータの空孔の直径は、0.005～5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01～1 $\mu\text{m}$ である。また、本発明の非水電解液電池用セパレータの厚さは、セパレータに要求される機械的強度に応じて適宜選択され、5～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは7～40 $\mu\text{m}$ である。更に、本発明の非水電解液電池用セパレータ空孔率は、目的とする非水電解液の浸透性及び保液性に応じて適宜選択され、25～60%、好ましくは35～50%である。

本発明の非水電解液電池用セパレータは、従来の非水電解液電池用セパレータの製造方法で製造することができ、例えば、以下に示すような乾式プロセスと湿式プロセスを例示することができる。例えば、乾式プロセスにおいては、まず第1工程で上記ポリマーを加熱して熔融し、熔融したポリマー中に前記ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加し、均一になるまで混合

する。ここで、加熱温度は、使用するポリマーの融点に応じ適宜選択される。次に第2工程で、前記混合物を押出機でフィルム状に押出し、更にアニーリングしたものを低温下延伸機で延伸することにより空孔の初期段階を形成させる。更に第3工程で、前記初期段階の空孔を有するフィルムを高温下延伸機により延伸して、微多孔膜を形成する。

一方、湿式プロセスにおいては、まず第1工程で溶媒と、上記ポリマーと、前記ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体とを混合し、加熱溶融する。次に第2工程で、前記混合物を押出機でフィルム状に押出し、更に延伸機で一軸方向又は二軸方向に延伸する。更に第3工程で前記延伸されたフィルムから第1工程で用いた溶媒を揮発性溶媒で抽出し、更に風乾して微多孔膜を形成する。

ポリマーへの可塑剤としては、ポリマーとの相性がよく、溶融混練や成形時に蒸発しないようなもの、例えば、基材ポリマーに超高分子量ポリエチレンを用いた場合には、超高分子量ポリエチレンの溶融温度より高い沸点を有するものであれば公知の種々のものが使用できる。具体的には、例えば、常温で固体であるパラフィンワックス、或いは、ステアリルアルコール、セリルアルコールなどの高級脂肪族アルコール、常温で液体のn-デカン、n-ドデカン等のn-アルカン、流動パラフィン、灯油などを挙げることができる。基材ポリマーと可塑剤の使用割合は、通常、超高分子量ポリエチレンが5～60質量%、好ましくは10～50質量%で、可塑剤が40～95質量%、好ましくは50～90質量%の範囲から選ばれる。また、樹脂組成物には、公知の酸化防止剤などを樹脂組成物中、0.01～5質量%程度併用してもよい。

本発明の非水電解液電池用セパレータが用いられる非水電解液電池は、上述した本発明のセパレータと、正極と、負極と、電解液とを備え、1次電池であっても2次電池であってもよい。

例えば、非水電解液1次電池の正極としては、フッ化黒鉛  $[(CF_x)_n]$ 、 $MnO$

$\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{TiS}_2$  等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性、さらには放電電位が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、フッ化黒鉛が好ましく、コストの点では $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  がより好ましい。一方、非水電解液 2 次電池の正極としては、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnO}_3$  等の金属酸化物、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFeO}_2$  及び  $\text{LiFePO}_4$  等のリチウム含有複合酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Ni}$  からなる群から選択される 2 種又は 3 種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $\text{LiFe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$  (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$ )、あるいは  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{O}_{2-x-y}$  等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には電解液の濡れ性に優れる点で、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が特に好適である。これらの材料は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。上記正極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。上記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

また、非水電解液 1 次電池の負極としては、例えば、リチウム金属自体の他、リチウム合金等が挙げられる。ここで、リチウムと合金をつくる金属としては、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Mg}$  等が挙げられる。これらの中でも、埋蔵量の多さ、毒性の観点から  $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$  が好ましい。一方、非水電解液 2 次電池の負極としては、リチウム金属自体、リチウムと  $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Pb}$  又は  $\text{Zn}$  等との合金、リチウムをドーピングした黒鉛等の炭素材料等が好



適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

上記電解液は、支持塩及び非プロトン性有機溶媒を主成分とする。ここで、支持塩としては、リチウムイオンのイオン源として通常用いるものであればよく、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、及び $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

上記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の粘度を低く抑える観点から、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が好適に挙げられる。これらの中でも非水電解液1次電池に使用する場合は、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適であり、非水電解液2次電池に使用する場合は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。環状のエステル化合物は、比誘電率が高く支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため、電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併

用してもよい。

電解液中の上記支持塩の含有量としては、非プロトン性有機溶媒1Lに対し、 $0.1 \sim 1 \text{ mol}$ が好ましく、 $0.2 \sim 1 \text{ mol}$ がより好ましい。含有量が $0.1 \text{ mol}$ 未満の場合には、電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の放電特性に支障をきたすことがある一方、 $1 \text{ mol}$ を超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、リチウムイオンの十分な移動度が確保できないため、前述と同様に電解液の十分な導電性が確保できず、結果として溶液抵抗が上昇するため、1次電池の場合は放電特性、2次電池の場合は充放電特性に支障をきたすことがある。

前記非水電解液には、特開平6-13108号公報や特開2002-83628号公報に記載のようにホスファゼン誘導体やホスファゼン誘導体の異性体が添加されていてもよい。この場合、セパレータが不燃性であることに加え、電解液の発火・引火の危険性が低減されるため、非水電解液電池の発火等の危険性を確実に低減することができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

#### (実施例1)

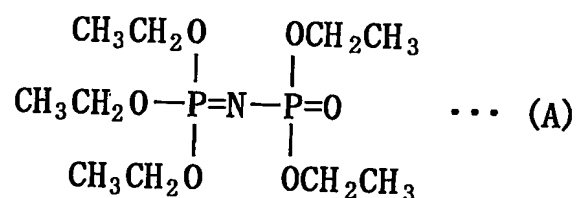
##### —セパレータの作製—

上記湿式プロセスにより非水電解液電池用セパレータを作製した。まず第1工程で重量平均分子量が200万の超高分子量ポリエチレン粉末25質量部に対し0.3質量部のホスファゼン誘導体Aとステアリルアルコール75質量部を50mmφ二軸押出機に供給し、200℃で混練しながら連続的にダイ直径40mmのインフレダイより押し出し、引き取り速度10mm/min(ダイ温度170℃, ドラフト率Dr17.6)で引き取り、ブロー比(BUR)5.5にて熔融変形を加え、膜厚52μmのシートを得た。このシートを60℃のイソプロピルアルコール中に浸漬し、ステアリルアルコールを抽出し、表面温度125℃の加熱ピン

チロールにて熱処理して、 $38\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜を得た。なお、ホスファゼン誘導体Aは、下記の方法で合成した。

(ホスファゼン誘導体Aの合成方法)

前記式(I)において $X^1$ が式(VIII)で表され、 $R^1\sim R^3$ 及び $R^{10}\sim R^{11}$ が総てC1で、 $Y^1\sim Y^3$ 及び $Y^{10}\sim Y^{11}$ が総て単結合、Zが酸素である化合物を、トルエン溶媒下、 $-40^\circ\text{C}$ の温度条件でナトリウムエトキシドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Aを得た。ホスファゼン誘導体Aの化学式を下記に示す。



得られたセパレータを $150^\circ\text{C}$ で3時間保持し、その際の熱安定性を評価した。また、以下の方法でセパレータの熱暴走評価を行った。更に、セパレータの骨格密度、目付質量及び厚さから空孔率を算出した。結果を表1に示す。

(熱安定性の評価)

UL (アンダーライティングラボラトリー) 規格のUL94HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼長及び燃焼時間を測定・評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、セパレータを $127\text{mm}\times 12.7\text{mm}$ の試験片を作製して行った。以下に、不燃性・難燃性・自己消火性・燃焼性の評価基準を示す。

<不燃性の評価>

試験炎を添加しても全く着火しなかった場合(燃焼長:  $0\text{mm}$ )を不燃性ありと評価した。

### <難燃性の評価>

着火した炎が、装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

### <自己消火性の評価>

着火した炎が、25から100mmラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

### <燃焼性の評価>

着火した炎が、100mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

### (熱暴走評価)

JIS C8513 (リチウム一次電池の安全性) 6. 2. 2. 11 環境に関する試験 F-1 熱的誤用試験をアレンジした方法により試験した。すなわち、試験電池を恒温槽中に入れて恒温槽の温度を $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ になるまで $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の割合で上昇させた。そして、この温度で10分間保存した場合と30分保存した場合において、各々の条件において電池が破裂或いは発火した場合を×、破裂或いは発火が無かった場合を○とした。

### ーリチウム1次電池の作製ー

また、上記セパレータを用い、CR2016型のリチウム1次電池を作製した。正極は、二酸化マンガン(三井鉱山製EMD)と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とを8:1:1の割合(質量比)で混合・混練し、該混練物をドクターブレードで塗工した後、熱風乾燥( $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ )して得たものを、 $\phi 16\text{mm}$ 打ち抜き機で切り出すことにより作製した。なお、正極の質量は20mgである。また、負極には、リチウム箔(厚み0.5mm)を $\phi 16\text{mm}$ に打ち抜いたものを使用し、集電体にはニッケル箔を使用した。また、電解液は、 $\text{LiBF}_4$ を $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)に0.75mol/Lの濃度で溶解させて調製した。

上記のようにして得られたリチウム1次電池について、 $25^{\circ}\text{C}$ において初期の

電池特性（電圧、内部抵抗）を測定した後、下記の評価方法により平均放電電位及び常温放電容量を測定した。結果を表 1 に示す。

<平均放電電位の評価>

正極材に対して 0.2 C の条件で放電した時に得られる放電曲線において、曲線が平坦を持続している時の電位を平均放電電位として評価した。

<常温放電容量の評価>

上記電池を、25℃の大気下、1 mA (0.2 C) の定電流で 1.5 V (下限電圧) まで放電させ、常温放電容量を測定した。

ーリチウム 2 次電池の作製ー

また、上記セパレータを用い、次のようにして単三型リチウム 2 次電池を作製した。まず、 $\text{LiCoO}_2$  (日本化学工業社製) 100 質量部に対して、アセチレンブラックを 10 質量部、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 10 質量部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ 100  $\mu\text{m}$ 、幅 40 mm の薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シート 2 枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ 25  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに上記セパレータを介在させ、厚さ 150  $\mu\text{m}$  のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 260 mm であった。電解液は、ジエチルカーボネート (DEC) 50 体積%とエチレンカーボネート (EC) 50 体積%との混合溶液に、 $\text{LiBF}_4$  (支持塩) を 0.75 mol/L の濃度で溶解させることにより調製した。該電解液を前記円筒型電極に注入して封口し、単三型リチウム 2 次電池を作製した。

上記のようにして得られたリチウム 2 次電池について、4.2 V 充電後、25℃において 10 日間開回路で保存した場合の開回路電位（自己放電特性）及び平均放電電位を測定し、更に下記の評価方法により充放電サイクル性能を測定・評価した。結果を表 2 に示す。

### ＜充放電サイクル性能の評価＞

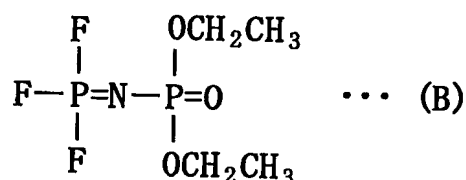
上記電池を、25℃の大気下、上限電圧4.2V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返し、初期の充放電容量と50サイクル後充放電容量を測定した。従来例1の初期の放電容量を1とした場合の各放電容量の割合を表2に示す。

(実施例2～8及び従来例)

ホスファゼン誘導体が表1に示す添加量で添加されたポリマーから上記実施例1と同様にしてセパレータを作製した。ここで、ホスファゼン誘導体B、ホスファゼン誘導体C、ホスファゼン誘導体Dは下記の方法で合成したものである。

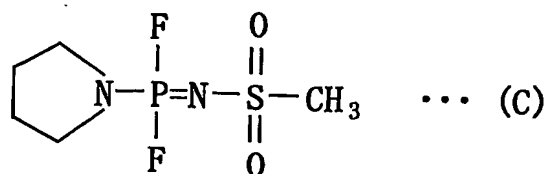
(ホスファゼン誘導体Bの合成方法)

三フッ化二塩化リン ( $\text{PCl}_2\text{F}_3$ ) を室温条件、無溶媒でジエチルホスホリルアミドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Bを得た。ホスファゼン誘導体Bの化学式を下記に示す。



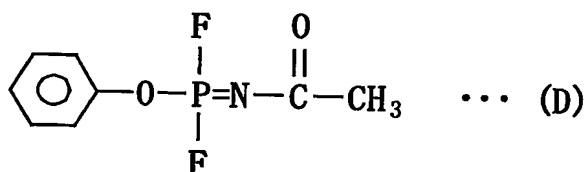
(ホスファゼン誘導体Cの合成方法)

三フッ化二塩化リン ( $\text{PCl}_2\text{F}_3$ ) を室温条件、無溶媒でメタンスルホンアミドと反応させることにより、前記式(I)において $\text{X}^1$ が式(IX)で表され、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が総てフッ素で、 $\text{R}^{12}$ がメチル基で、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 及び $\text{Y}^{12}$ が総て単結合である化合物を得た。次に、この化合物をトルエン溶媒下、室温条件でピロリジンと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Cを得た。ホスファゼン誘導体Cの化学式を下記に示す。

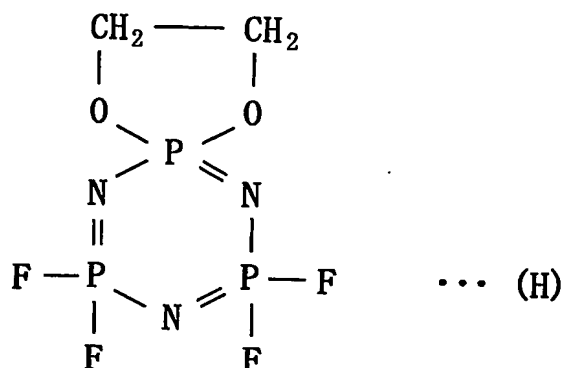


(ホスファゼン誘導体Dの合成方法)

三フッ化二塩化リン ( $\text{PCl}_2\text{F}_3$ ) を室温条件、無溶媒でアセトアミドと反応させることにより、前記式(I)において $\text{X}^1$ がアセチル基 ( $-\text{COCH}_3$ ) で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が総てフッ素で、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ が総て単結合ある化合物を得た。次に、この化合物に、アセトニトリル溶媒下、 $-40^\circ\text{C}$ の温度条件でナトリウムフェノキシドを添加し、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Dを得た。ホスファゼン誘導体Dの化学式を下記に示す。



また、ホスファゼン誘導体Eは、前記式(II)において、 $n$ が3で6つの $\text{R}^4$ のうちの一つがフェノキシ基であり、他の5つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体であり；ホスファゼン誘導体Fは、前記式(II)において、 $n$ が3ですべての $\text{R}^4$ がメトキシ基である環状ホスファゼン誘導体であり；ホスファゼン誘導体Gは、前記式(II)において、 $n$ が3ですべての $\text{R}^4$ がフェノキシ基である環状ホスファゼン誘導体であり；ホスファゼン誘導体Hは、下記式(H)で表される。



また、ホスファゼン誘導体を添加しない以外は実施例 1 と同様にしてセパレータを作製し、従来例とした。得られたセパレータについて、実施例 1 と同様にして熱安定性及び熱暴走性を評価し、空孔率を測定・算出した。

更に上記セパレータを備えたリチウム 1 次電池を実施例 1 と同様にして作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、平均放電電位、常温放電容量を測定した。結果を表 1 に示す。また、上記セパレータを備えたリチウム 2 次電池を実施例 1 と同様にして作製し、開回路電位、平均放電電位、充放電サイクル性能を測定・評価した。結果を表 2 に示す。



表1

	ポリマー (質量部)	ホスファゼン (質量部)	熱安定 性評価	熱暴走評価		セパレータ の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	空孔率 (%)	1次電池の電池特性			
				10分 保持	30分 保持			初期電位 (V)	内部抵抗 ( $\Omega$ )	平均 放電電位 (V)	常温 放電容量 (mAh/g)
従来例1	ポリエチレン 25	—	燃焼性	×	×	38	40	3.55	13.2	2.65	238
実施例1	ポリエチレン 25	ホスファゼンA 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.65	12.6	2.63	234
実施例2	ポリエチレン 25	ホスファゼンB 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.63	13.0	2.66	240
実施例3	ポリエチレン 25	ホスファゼンC 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.62	10.8	2.65	245
実施例4	ポリエチレン 25	ホスファゼンD 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.66	11.2	2.63	248
実施例5	ポリエチレン 25	ホスファゼンE 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.64	13.2	2.64	246
実施例6	ポリエチレン 25	ホスファゼンF 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.61	13.9	2.65	243
実施例7	ポリエチレン 25	ホスファゼンG 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.62	13.0	2.65	241
実施例8	ポリエチレン 25	ホスファゼンH 0.3	不燃性	○	○	38	40	3.65	11.6	2.64	240

表2

	ポリマー (質量部)	ホスファセン (質量部)	2次電池の電池特性			
			開回路 電位 (V)	平均 放電電位 (V)	サイクル特性	
					初期の 放電容量	50サイクル 後の 放電容量
従来例1	ポリエチレン 25	—	4.02	3.45	1.00	0.85
実施例1	ポリエチレン 25	ホスファセンA 0.3	4.05	3.46	1.03	0.89
実施例2	ポリエチレン 25	ホスファセンB 0.3	4.10	3.48	1.05	0.92
実施例3	ポリエチレン 25	ホスファセンC 0.3	4.12	3.46	1.03	0.88
実施例4	ポリエチレン 25	ホスファセンD 0.3	4.08	3.45	1.01	0.89
実施例5	ポリエチレン 25	ホスファセンE 0.3	4.05	3.45	1.03	0.90
実施例6	ポリエチレン 25	ホスファセンF 0.3	4.08	3.48	1.03	0.94
実施例7	ポリエチレン 25	ホスファセンG 0.3	4.12	3.50	1.05	0.95
実施例8	ポリエチレン 25	ホスファセンH 0.3	4.10	3.50	1.00	0.92

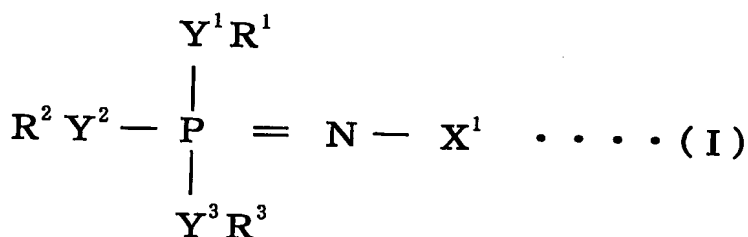
表1から、実施例1～8のセパレータは、熱安定性が良好で、且つ熱暴走することなく、燃焼の危険性が著しく低減されていることが分かる。一方、従来例のセパレータは、熱安定性が実施例のセパレータに比べ劣り、更に熱暴走も起こり、燃焼の危険性が高いことが分かる。また、表1及び2から、実施例1～8のセパレータを備えたリチウム1次電池（非水電解液1次電池）及びリチウム2次電池（非水電解液2次電池）は、従来例の電池と比べ電池特性が夫々低下することがなく、実用に供し得ることが確認された。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、ポリマーにホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加して形成した微多孔膜よりなる不燃性の非水電解液電池用セパレータを提供することができる。該セパレータは不燃性であるので、非水電解液電池が高温になった際にセパレータ自体が燃焼する危険性が著しく低減されている。また、該セパレータを備えた非水電解液電池は、従来の非水電解液電池と比べ電池特性を損なうことない。

## 請 求 の 範 囲

1. ポリマーにホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加して形成した微多孔膜よりなる非水電解液電池用セパレータ。
2. 前記ポリマー100質量部に対する前記ホスファゼン誘導体及び前記ホスファゼン誘導体の異性体の総添加量が0.5～10質量部であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液電池用セパレータ。
3. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において300mPa・s(300cP)以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液電池用セパレータ。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $X^1$ は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 $R^4$ はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $n$ は3～15を表す。)

4. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表されるこ

とを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液電池用セパレータ。



(式中、n は 3 ～ 13 を表す。)

5. 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液電池用セパレータ。



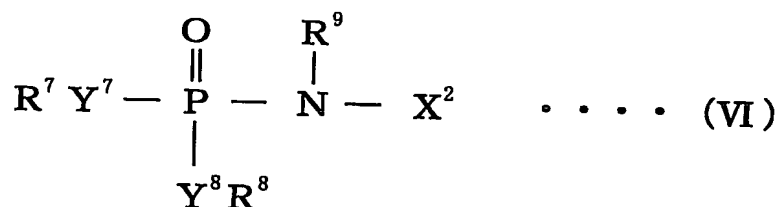
(式中、R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に一価の置換基又はフッ素を表し、全 R<sup>5</sup> のうち少なくとも 1 つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、n は 3 ～ 8 を表す。但し、総ての R<sup>5</sup> がフッ素であることはない。)

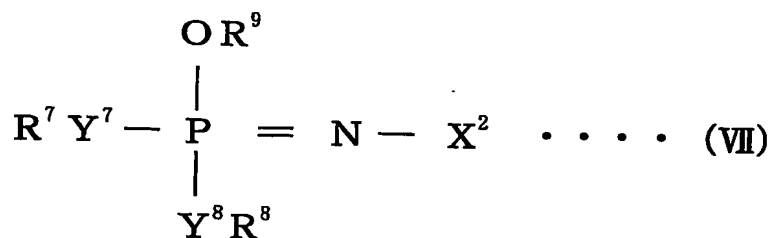
6. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液電池用セパレータ。



(式中、R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し；n は 3 ～ 6 を表す。)

7. 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(VI)で表され、且つ下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液電池用セパレータ。





[式(VI)及び(VII)において、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $\text{X}^2$ は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； $\text{Y}^7$ 及び $\text{Y}^8$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。]

8. 前記ポリマーがポリオレフィンである請求項1に記載の非水電解液電池用セパレータ。
9. 前記ポリオレフィンがポリエチレン又はポリプロピレンである請求項8に記載の非水電解液電池用セパレータ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M2/16, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M2/16, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-256093 A (Nitto Denko Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0001], [0019] to [0055] (Family: none)	1-3, 5, 6, 8, 9 4, 7
X A	JP 2002-194134 A (Nitto Denko Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims 1 to 17; Par. Nos. [0001], [0011] to [0039] (Family: none)	1-3, 5, 6, 8, 9 4, 7
X A	JP 2002-194133 A (Nitto Denko Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0001], [0014] to [0044] (Family: none)	1-3, 5, 6, 8, 9 4, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 January, 2004 (20.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M 2/16, H01M 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M 2/16, H01M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-256093 A (日東電工株式会社) 2002.09.11 請求項1-12、段落0001, 0019-0055 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 9 4, 7
X A	JP 2002-194134 A (日東電工株式会社) 2002.07.10 請求項1-17、段落0001, 0011-0039 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 9 4, 7
X A	JP 2002-194133 A (日東電工株式会社) 2002.07.10 請求項1-10、段落0001, 0014-0044 (ファミリーなし) )	1-3, 5, 6, 8, 9 4, 7

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.01.2004

国際調査報告の発送日

03.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477